

PAT-NO: JP356103871A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 56103871 A

TITLE: BATTERY

PUBN-DATE: August 19, 1981

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TOBISHIMA, SHINICHI

YAMAKI, JUNICHI

YAMAJI, AKIHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON TELEGR & TELEPH CORP <NTT>

N/A

APPL-NO: JP55005769

APPL-DATE: January 23, 1980

INT-CL (IPC): H01M004/60

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To obtain a chargeable lithium battery which has a large discharge capacity as well as a high energy density, by employing a triphenylmethane dye as a positive active material of a lithium battery.

**CONSTITUTION:** A triphenylmethane dye such as malachite green, the Brilliant Green GX, magenta, parafuchsine, aurin or chrome violet is used as a positive active material. A mixture of the positive-active-material powder with a binding-agent powder is placed on a supporting body made of nickel, a stainless steel or the like, before it undergoes compression molding, thus a positive electrode being formed. A sheetlike lithium is used as a negative active material. An electrolyte is made of a combination of an aprotic organic solvent such as propylene carbonate, ethylenecarbonate or  $\gamma$ -butyrolactone with a lithium salt such as  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$  or  $\text{LiCl}$ . Or else, a solid electrolyte whose conductive body is Li is employed.

**COPYRIGHT:** (C)1981,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1981-72634D

DERWENT-WEEK: 198140

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Storage battery with improved discharge capacitance and energy density - comprising positive electrode activator of tri:phenylmethane dye, lithium negative electrode activator and electrolyte

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE CORP[NITE]

PRIORITY-DATA: 1980JP-0005769 (January 23, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 56103871 A	August 19, 1981	N/A	007	N/A
JP 88013308 B	March 24, 1988	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 56103871A	N/A	1980JP-0005769	January 23, 1980

INT-CL (IPC): H01M004/60

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 56103871A

BASIC-ABSTRACT:

Storage battery comprises a positive electrode activator, a negative electrode activator consisting of Li and an electrolyte. The positive activator consists of triphenyl methane dye.

The positive electrode activator improves the discharge capacitance and energy density of the battery, so the battery is small.

In an example, a positive electrode was placed in a Ni plated brass case. An electrolyte impregnating sheet of C fibre and a separator of porous polypropylene film were placed on the electrode. The electrolyte was impregnated in the sheet and the separator. The Li electrode was placed on the separator. The case was sealed by a cap. The electrolyte consisted of a solvent of propylene carbonate and a solute of 1 mol/l LiClO<sub>4</sub>. The positive electrode consisted of a mixt. of 50wt.% of the activator and 50wt.% of an acetylene black. The activator was triphenyl methane.

TITLE-TERMS: STORAGE BATTERY IMPROVE DISCHARGE CAPACITANCE ENERGY DENSITY

COMPRISE POSITIVE ELECTRODE ACTIVATE TRI PHENYLMETHANE DYE

LITHIUM  
NEGATIVE ELECTRODE ACTIVATE ELECTROLYTIC

DERWENT-CLASS: A85 E14 L03

CPI-CODES: A12-E06; E10-J02B3; L03-E01B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A103 A940 C017 C108 C300 C730 C801 C803 C804 C805  
C807 M411 M782 M903 M910 Q454 R043

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

G010 G019 G100 M1 M121 M129 M132 M150 M280 M311  
M321 M343 M414 M510 M520 M533 M540 M610 M782 M903  
Q454 R043

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1826U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 0248 2513 2653 2739

Multipunch Codes: 011 04- 041 046 050 435 575 595 60- 623 627 688

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56-103871

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 4/60

識別記号

庁内整理番号  
2117-5H

⑭ 公開 昭和56年(1981)8月19日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 電池

⑯ 特 願 昭55-5769

⑰ 出 願 昭55(1980)1月23日

⑱ 発 明 者 蔦島真一

茨城県那珂郡東海村大字白方字  
白根162番地日本電信電話公社  
茨城電気通信研究所内

⑲ 発 明 者 山本準一

⑲ 発 明 者 山路昭彦

茨城県那珂郡東海村大字白方字  
白根162番地日本電信電話公社  
茨城電気通信研究所内

⑳ 出 願 人 日本電信電話公社

㉑ 代 理 人 弁理士 雨宮正季

明 細 書

発明の名称

特許請求の範囲

正極活性物質はトリフェニルメタン架橋であり、負極活性物質はリチウムであり、電解質物質は正極活性物質及びリチウムに対して化学的に安定であり、かつリチウムイオンが正極活性物質と電気化学反応をするための移動を行なう物質であることを特徴とする電池。

発明の詳細な説明

本発明は小型にして放電容量の大きい一次及び二次電池に係し、更に詳細にはリチウムを負極活性物質として用いる電池に係する。

従来からリチウムを負極活性物質として用いる高エネルギー密度電池に係する提案は多くなされており、例えば、正極活性物質として  $\text{Br}_2$  及び  $\text{I}_2$  等のようなハロゲン、 $\text{CuF}_2$ 、 $\text{AgF}_2$ 、 $\text{AgF}$ 、 $\text{NiF}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、

$\text{AgCl}_2$ 、 $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{CoF}_2$ 、 $\text{CrF}_2$ 、 $\text{MnF}_2$ 、 $\text{SbF}_2$ 、 $\text{CdF}_2$ 、 $\text{AsF}_2$ 、 $\text{HgF}_2$ 、 $\text{CuBr}$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{PbCl}_2$ 、 $\text{NiCl}$  及び  $\text{CoCl}_2$  等のような金属ハロゲン化合物、 $\text{AgSCN}$ 、 $\text{CuSCN}$  及び  $\text{Ni(SCN)}_2$  等のような金属ロタン化合物、 $\text{MnO}_2$ 、

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{AgO}$ 、 $\text{HgO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{WO}_4$  等のような金属酸化合物、 $\text{NiSx}$ 、 $\text{AgBS}$ 、 $\text{CuBS}$ 、 $\text{Pb}_2\text{B}_2\text{S}_2$  及び  $\text{MnB}_2\text{S}_2$  等のような金属硫化物、 $\text{TiS}_2$ 、

$\text{NbSe}_2$  及び  $\text{WS}_2$  等のような層状化合物、フッ化無鉛、更にはベンゾキノン類、ジニトロベンゼン等の有機化合物及び  $\text{POCl}_3$ 、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  等のようなオキシハライド等を用いた電池が提案されている。そして具体的には、例えば正極活性物質として無鉛及びフッ素のインターカレーション化合物、負極活性物質としてリチウム金属をそれぞれ使用した電池が知られており（米国特許第 3,514,337 号明細書参照）。又、フッ化無鉛を正極活性物質としたリチウム電池（松下電器社製）及び二酸化マンガンを正極活性物質としたリチウム電池（三洋電機社製）が既に市販されている。しかしながらこれらの電池は充電不能で二次電池として使用できない。

( 1 )

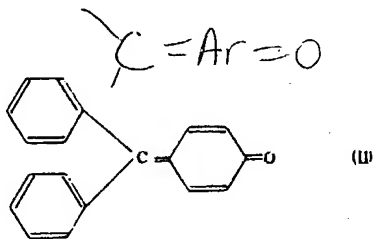
( 2 )

いという欠点がある。又、正価物質としてチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブウム、タンタル、バナジウムの酸化物、セレン化物、サルル化物を用いた電池（米国特許第4,089,052号明細書参照）及び酸化クロム、セレン化ニオブウム等を用いた電池〔J. Electrochem. Soc., vol. 124, No. 7, pp. 968頁及び第325頁（1977年）参照〕等が知られている。しかしながら、これらの電池はその電池特性から必ずしも充分であるとはいえない。

本発明は、このような現状に鑑みてなされたものであり、その目的は小型であり、かつ放電容量が大で高エネルギー密度のしかも充電可能な電池を提供することである。

本発明につき叙述すれば、本発明の電池は正価物質はトリフェニルメタン染料であり、負価物質はリチウムであり、電解質物質は正価物質及びリチウムに対して化学的に安定であり、かつリチウムイオンが正価物質と電気化学反応をするための移動を行なう物質である事を特徴とする

( 3 )



正価物質として使用されるトリフェニルメタン染料の一例を以下に示す。

(1) ジアミノ染料（フクソンイミン系）

マラカイトグリーン、ブリリアントグリーンGX、ベシツクシアニン6G、アシッドライトグリーンSF、ライトグリーンSF、ブリュシユ、エリオグラウシンA、キシレンブルーVB、パテントブルーAF、ブリリアントインドブルー5G、シアノールFFG、シアノールエクストラ、パテントブルーV、ワールグリーンS(III)、ワールグリーンBB、ナフトレングリーンV。

(2) トリアミノ染料（フクソンイミン系）

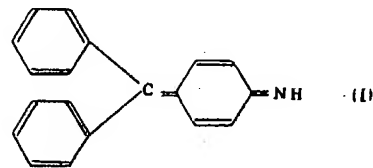
マジエンタ、ニューマジエンタ、パラフクシン、メチルグアイオレット、クリスタルグアイオレット、メチルグリーン、ベシツクブルー

( 5 )

ものである。

本発明によれば、小型で、放電容量が大きく、高エネルギー密度の、充電可能な電池を提供できると言う利点がある。

本発明を詳細に説明すると、本発明の電池の正価物質はトリフェニルメタン染料であり、トリフェニルメタン染料の色原体はフクソンイミン（式II）およびフクソン（式III）で、ベンゼン核（またはナフタリン核）の1つは、P-キノン型をもっている。フクソンイミン系においては、中心炭素に対しパラ位のアミノ基が助色効果をもち、フクソン系においてはパラの酸素がこの作用を営む。



( 4 )

18、ヴィクトリアブルーB、ヴィクトリアビュアブルー、スピリットブルー、アシッドマジエンタO、ソリウブルスカイブルー、ソリウブルー、アシッドグアイオレット4B、アシッドグアイオレット6BN、ウールブルー5B、ブリリアントインドシアニン6B、ブリリアントインドシアニンG、ブリリアントウールブルーFFR、アシッドブリリアントブルーRエクストラ、ウールファストブルーFBL、ウールファストブルーFGL。

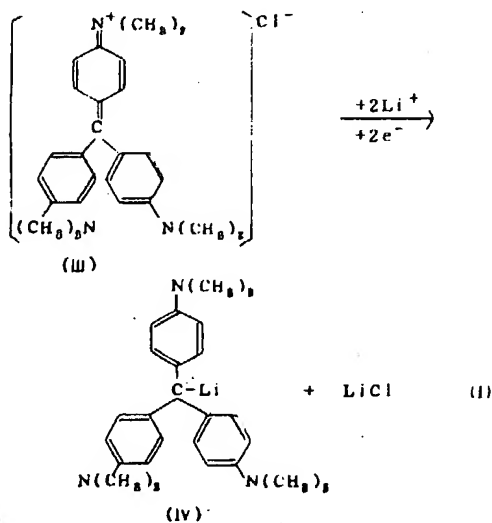
(3) オキシ・フクソン染料

オーリン、クロムグアイオレット、クロムブリリアントバイオレットRE、クロムブリリアントグアイオレット5R、クロムブリリアントグアイオレットBR、メタクロムグアイオレット2R、クロムビュアブルーBX、クロムブリリアントブルーGX、エリオクロムシアニンK、エリオクロムアズロールBX、ナフトクロムグリーンG、ナフトクロムブルーBN。

本発明の電池における正価物質であるトリフ

( 6 )

エニルメタン染料とリチウムイオンとの電気化学反応はクリスタルグアイオレット (III) を例にとると式 (I) のように進行すると考えられる。



トリフェニルメタン染料は、青色又は緑色等に着色しており、電気化学反応の結末生じる物質、例えば前式の (IV) は一般に無色であるため可視光

( 7 )

非プロトン性有機溶媒と LiClO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCl、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub> 等のリチウム塩との組合わせ又は Li<sup>+</sup> を伝導体とする固体電解質或いは熔融塩など一般にリチウムを電極活性物質として用いた電池で使用される既知の電解質を用いることができる。

又電極形成上、必要ならば多孔質のポリプロピレン等よりなる隔膜を使用してもよい。

次に、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらによりなら限定されるものではない。なお実施例において電極作製及び測定はアルゴンガス雰囲気下で行なつた。

#### 実施例 1

図 1 は本発明の具体例であるボタン型電池の特性測定用電池セルの断面図であり、1 はメッキを施した鋼製容器、2 はリチウム電極、3 は多孔質ポリプロピレン製隔膜、4 はカーボン繊維よりなるフェルト、5 は正電極剤、6a、6b はテフロン製容器、7 は Ni リード線を示す。

容器 1 の直径 20mm の凹部内に正電極剤 5 を挿入

( 9 )

ースの一部を透明にすれば、電池の放電状態を正電極物質の色変化により判断しえる。

本発明における正電極物質として前記トリフェニルメタン染料を使用する場合、正極はトリフェニルメタン染料の粉末又はこれと結合剤粉末との混合物をニッケル、ステンレス等の支持体上に膜状に圧着成型するか又はトリフェニルメタン染料の粉末に導電性を付与するための炭素粉末を混合し、この混合物（正電極剤）を金属容器に入れ、或いは前記混合物を結合剤と混合してニッケル、ステンレス等の支持体上に圧着成形する等の手段により形成することができる。

負電極物質であるリチウムは一般のリチウム電極のそれと同様にシート状として、又はそのシートをニッケル又はステンレスの網に圧着して負電極として形成することができる。

電解質としては例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ニトロメタン等の

( 8 )

し。その上に電解液使用のフェルト 4 を収め、隔膜 3 を介してリチウム電極 2 を載置し、容器 6a、6b でしめつけた。リチウム電極 2 は直径 20mm の円板で、カーボン繊維よりなるフェルト 4、隔膜 3 も円板形である。電解液としては蒸留脱水プロピレンカーボネートに溶解した LiClO<sub>4</sub> の 1 モル/l 溶液を用い、隔膜 3、フェルト 4 及び正電極剤 5 に含浸させて使用した。正電極剤 5 はクリスタルグアイオレット 0.1g と 0.1g のアセチレンブラックを混合して形成した。

このようにして作製した電池の开路電圧は、3.05V であつた。1mA の定電流放電を行なつたところ放電時間と電圧の関係は図 2 のようになり、クリスタルグアイオレットの重量に對する値としては、電圧が 1V に低下するまでの放電容量は 335 Ah/g でありエネルギー密度は 452 Wh/g であつた。放電曲線は 2 段であり第 1 番目の平坦部まで 2 電子関与とすれば、1.6V までの正電極物質の利用率は 62% であり、その後 II 式の電気化学反応の後さらに LiI が反応生成物と電気化学反

( 10 )

応をすることが予想される。

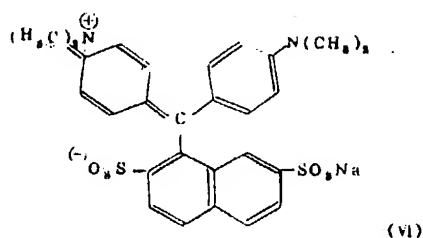
#### 実施例 2

正極合剤として 0.05g のクリスタルグアイオレットと 0.05g のアセチレンブラックを実施例 1 と同じ電解液と混合して用いた以外は実施例 1 と同様にして第 1 図に示した電池を作製した。

この電池を 1mA で 3 時間定電流放電し (60 Ah/kg の容量)、その後 1mA で 3 時間定電流充電するサイクル試験を行なったところ、第 1 回目の放電時間と電圧の関係は第 3 図(a)のようになり、3 時間後の電圧は 1.9 V であった。第 2 回目の放電時間と電圧の関係は第 3 図(b)のようになり、3 時間放電後の電圧は 1.68 V であり、第 5 回目の放電時間と電圧の関係は第 3 図(c)のようになり、3 時間放電後の電圧は 1.25 V であった。さらに第 8 回目の放電時間と電圧の関係は、第 3 図(d)のようになり、3 時間放電後の電圧は 1.14 V であった。実施例 1 と 2 よりクリスタルグアイオレットを正極活性物質として用いたリチウム電池は高エネルギー密度でしかも充電可能な二次電池を実現できる。

( 11 )

0.05g のアセチレンブラックを実施例 1 と同じ電解液と混合した以外は実施例 1 と同様にして第 1 図に示した電池を作製した。上記正極活性物質の構造式を式 (VI) に示す。



この電池の開始電圧は 3.05 V であった。1 mA の定電流放電を行なったところ、放電時間と電圧の関係は第 5 図のようになつた。1 V 終止電圧の放電容量は 100 Ah/kg であり、エネルギー密度は 156 Wh/kg であった。又、充電も可能であった。

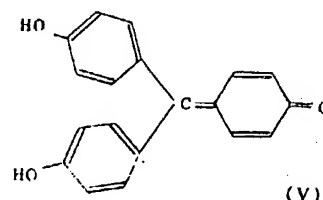
#### 実施例 5

正極合剤として 0.05g のアシッドブリリアントブルー R、0.05g のアセチレンブラックを実施例 1 と同じ電解液と混合した以外は実施例 1 と同様

( 13 )

#### 実施例 3

正極合剤として 0.05g のオーリンと 0.05g のアセチレンブラックを実施例 1 と同じ電解液と混合して用いた以外は実施例 1 と同様にして第 1 図に示した電池を作製した。上記正極活性物質の構造式を (V) 式に示す。



このようにして作製した電池の開始電圧は 3.35 V であった。1 mA で定電流放電したところ、放電時間と電圧の関係は第 4 図のようになり、1 V 終止電圧の放電容量は、130 Ah/kg でありエネルギー密度は 220 Wh/kg であった。又、充電も可能であった。

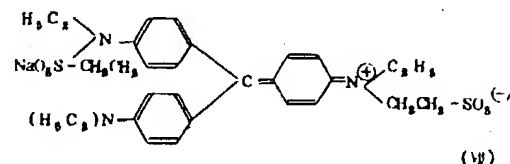
#### 実施例 4

正極合剤として 0.05g のエリオグリーン B と

( 12 )

にして第 1 図に示した電池を作製した。上記正極活性物質の構造式 (VII) に示す。

この電池の開始電圧は、3.10 V であった。1 mA の定電流放電を行なったところ放電時間と電圧の関係は第 6 図のようになつた。1 V 終止電圧の容量は 160 Ah/kg であり、エネルギー密度は 276 Wh/kg であった。又、充電も可能であった。

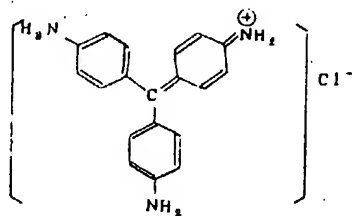


#### 実施例 6

正極合剤として 0.05g の塩化メチルロザリニンと 0.05g のアセチレンブラックを実施例 1 と同じ電解液と混合した以外は実施例 1 と同様にして第 1 図に示した電池を形成した。

上記正極活性物質の構造式を式 (VIII) に示す。

( 14 )



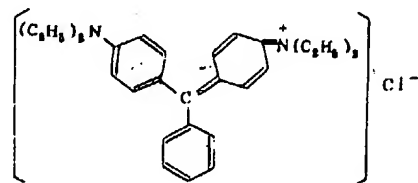
(VIII)

この電池の開放電圧は3.05Vであつた。1 mAの定電流放電を行なつたところ、放電時間と電圧の関係は第7図のようになつた。1 V終止電圧の放電容量は190 Ah/kgでありエネルギー密度は、281 Wh/kgであつた。又、充電も可能であつた。

## 実施例7

正極材料として0.05gのブリリアントグリーンと0.05gのアセチレンブラックを実施例1と同じ溶解液と混合した以外は、実施例1と同様にして第1図に示した電池を形成した。

上記正極物質の構造式を式(IX)に示す。



(IX)

この電池の開放電圧は3.00Vであつた。1 mAの定電流放電を行なつたところ、放電時間と電圧の関係は、第8図(a)のようになつた。1 V終止電圧の放電容量は80 Ah/kgでありエネルギー密度は122.7 Wh/kgであつた。17時間放電した後、1 mAの定電流充電を23時間行なつたところ、充電時間と電圧の関係は第8図(b)のようになり、さらにその後、1 mAの定電流放電を行なつたところ放電時間と電圧の関係は第8図(c)のようになつた。1 V終止電圧の放電容量は260 Ah/kgでありエネルギー密度は417 Wh/kgと第1回目の放電と比較して、放電容量、エネルギー密度とも増大している。

以上の説明から明らかなように本発明によれば、リチウム電池の正極物質としてトリフェニルメ

(15)

(16)

タン染料を用いることにより小型でかつ高エネルギー密度で充放電可能な電池を形成できる。

## 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一片体例であるボタン電池の特性測定用電池セルの断面概略図、第2図から第7図までは本発明の実施例における電池の放電時間と電圧の関係を示したグラフ、第8図は本発明の実施例における電池の充電時間と電圧の関係を示したグラフである。

1…容器、2…リチウム負極、3…隔膜、

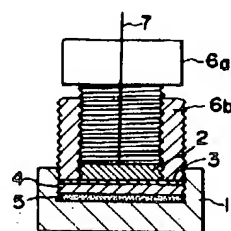
4…フェルト、5…正極材料、6…テフロン製容器、7…Niリード板。

出願人代理人 岡 呂 止 子

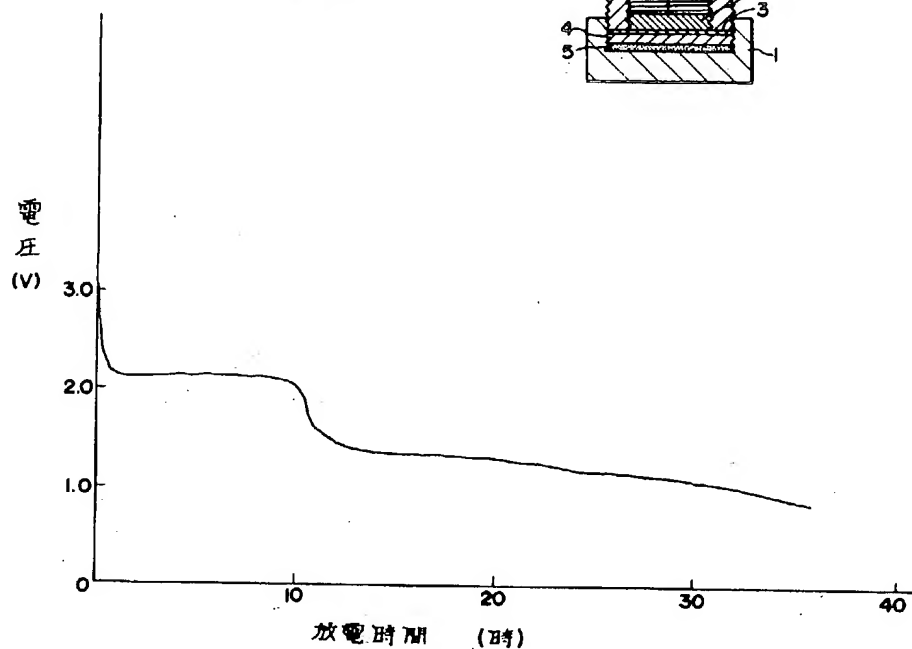
(17)



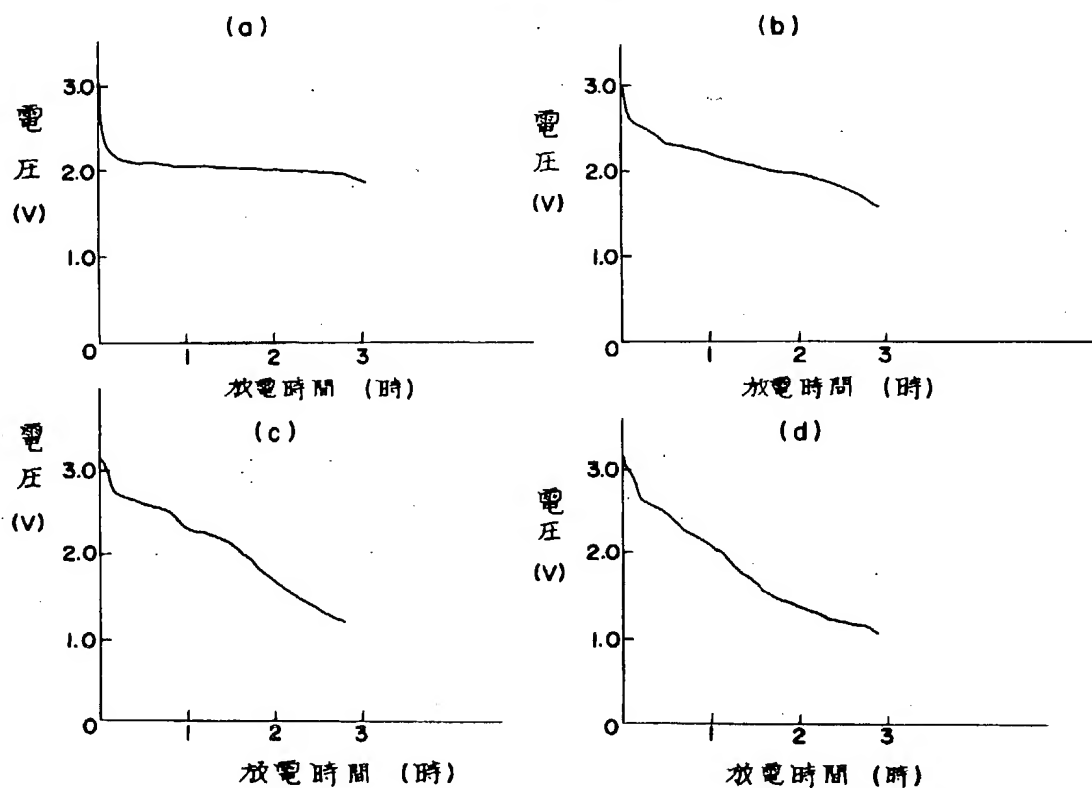
第 1 圖



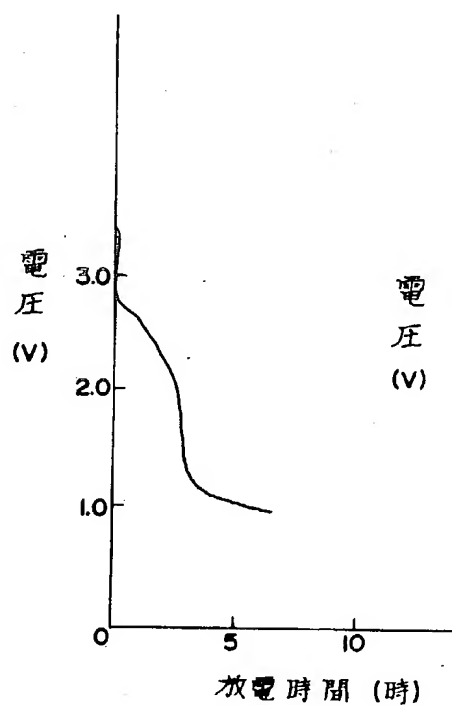
第 2 圖



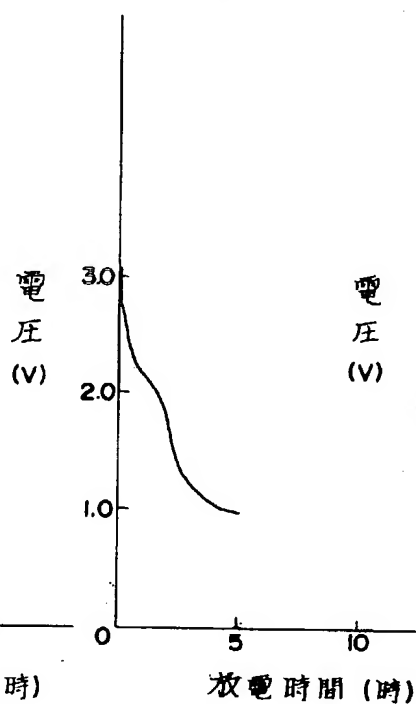
第 3 圖



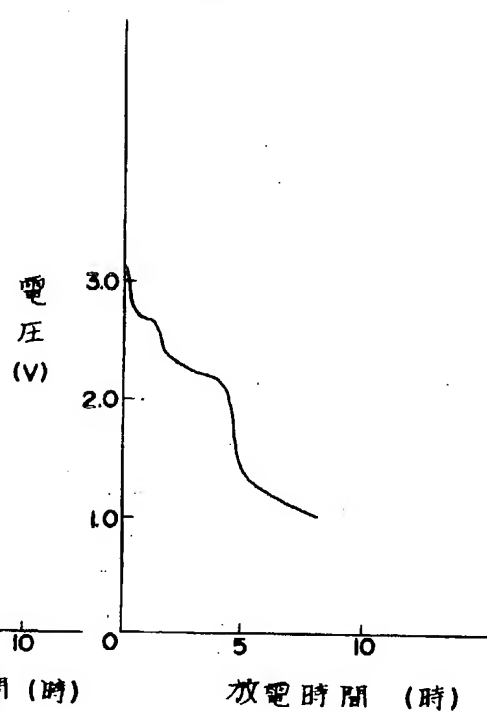
第 4 図



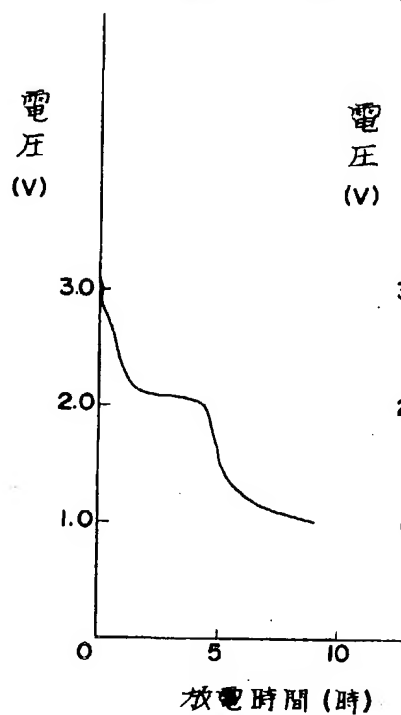
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図

